

LIQUID COSMETIC**Publication number:** JP59219211**Publication date:** 1984-12-10**Inventor:** ASAGA YOSHIO; YANAGI MITSUO; SHIMADA
TADAHIRO**Applicant:** SHISEIDO CO LTD**Classification:****- International:** **A61K8/30; A61K8/33; A61K8/44; A61K8/30; (IPC1-7):**
A61K7/00**- European:** A61K7/48C6P**Application number:** JP19830094719 19830528**Priority number(s):** JP19830094719 19830528**Report a data error here****Abstract of JP59219211**

PURPOSE:A cosmetic, containing an N<alpha>-long chain acyl basic amino acid derivative or an acid addition salt thereof, a p-hydroxybenzoic acid ester and further optionally ethanol, and stable to contamination of microorganisms, e.g. a mold, yeast and bacterium. **CONSTITUTION:**A liquid cosmetic containing 0.005-0.1wt% compound selected from a compound of formula I or II (RCO is 6-20C saturated or unsaturated fatty acid residue; X is -NH₂, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OC₄H₉ or -OCH₂C₆H₅; n is 3 or 4) and an acid addition salt thereof, 0.01-0.2wt% compound of formula III(R is -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉, -C₆H₅ or -CH₂C₆H₅) and 0-8wt% ethanol. The above-mentioned cosmetic has improved antiseptic and antifungal effect and stability with lapse of time.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—219211

⑬ Int. Cl.³
A 61 K 7/00

識別記号

庁内整理番号
7306—4C

⑭ 公開 昭和59年(1984)12月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 液状化粧品

横浜市港北区新羽町1050番地株
式会社資生堂研究所内

⑯ 特 願 昭58—94719

⑰ 発 明 者 嶋田忠洋

⑱ 出 願 昭58(1983)5月28日

横浜市港北区新羽町1050番地株
式会社資生堂研究所内

⑲ 発 明 者 浅賀良雄

⑳ 出 願 人 株式会社資生堂

横浜市港北区新羽町1050番地株
式会社資生堂研究所内

東京都中央区銀座7丁目5番5
号

㉑ 発 明 者 柳光男

明 細 書

1. 発明の名称

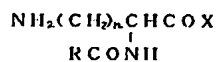
液状化粧品

2. 特許請求の範囲

一般式 (I) 又は (II) で示される N^ω-長鎖
アルキル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩
のうち一種又は二種以上と、一般式 (III) で示さ
れるパラオキシ安息香酸エステルのうち一種又は
二種以上、およびエタノール 0～8 重量%とを配
合してなる液状化粧品。

(I)

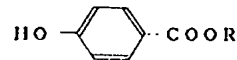
(II)



(ただし I および II 式中 RCO は炭素数 6～20 の
飽和又は不飽和脂肪酸残基、X は-NH₂、-OCH₃、
-OC₂H₅、-OC₃H₇、-OC₄H₉、又は-OCH₂C₆H₅ を示

し II 式中 n は 3 又は 4 を示す。)

(III)



(ただし III 式中 R は -C₁₁H₃、-C₂₁H₅、-C₃₁H₇、
-C₄₁H₉、-C₆₁H₅、-C₁₂C₆H₅ を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は微生物の混入に対し安定な液状化粧品
に関する。さらに詳しくは、前記一般式 (I) 又
は (II) で示される N^ω-長鎖アルキル塩基性アミノ
酸誘導体およびその酸付加塩のうち一種又は二種
以上と、一般式 (III) で示されるパラオキシ安
息香酸エステルのうち一種又は二種以上、およびエ
タノール 0～8 重量%とを配合することを特徴と
する微生物安定性に優れた液状化粧品に関するも
のである。

従来液状化粧品の防腐防黴剤としては化粧品原
料基準 (以下粧原基と略す。) に記載されている
ものの中から、化粧品中で安定で且つ化粧品その

ものに悪影響を及ぼさず、少量で作用の強いものを一種又は二種以上の組合せで用いるのが常である。しかし、粧原基にも配合規制があるうえ皮膚安全性の点からも防腐防黴効果が十分期待できる程多量に配合できないのが実情である。また、化粧品構成成分と防腐防黴剤とが作用しあってその効果を失う例もよくあることである。例えば、高分子粘液質を含む液状化粧品では吸着等によりパラオキシ安息香酸エステル類、ソルビン酸、およびイソプロピルメチルフエノール等の油溶性防腐防黴剤はその効果を弱められ本来の抗菌性が発揮されないことが多い。更に効果を期待し多く配合した場合は、低温での結晶析出という別の問題も生じてくる。また安息香酸塩、アヒドロ酢酸塩、およびサリチル酸塩等の塩類は用いる化粧料のPHが弱酸性でないと有効でなく、塩基性になると全く効果を示さなくなり、酸性が強くなるに従い水に対する溶解度も低下し結晶化してしまうことは良く知られている。さらにカチオン性の塩化ベンザルコニウム、およびヒビテンジグルコネート等

は、効果が十分発揮されても皮膚安全性や眼刺激の問題があり、また発泡しやすく酸性側では効果の低下といった実用面での欠点を有しており、われわれの目標とする安全性の高い液状化粧品には適さない防腐防黴剤である。更にアニオン性の物質と反応して失活してしまうためその使用範囲も極めて限定されたものになっている。特に、液状化粧品中のエタノール濃度が0~8重量%の範囲では、エタノールの抗菌性もあまり期待できない上、水が多い系であるために防腐防黴剤の配合、溶解で問題が多い。従って現在の粧原基に許可されている防腐防黴剤の中の一つ又は二種以上の組合せにより、液状化粧品中で安定で且つ化粧品そのものに悪影響をおよぼさず、安全性に優れた効果の強い防腐防黴剤を得ることは非常に難しく、化粧品個々に多くの組合せを試験しても適切な防腐防黴剤を選定するには至らないのが現状である。また適切な防腐防黴剤を選定できたとしても、それに至るまでには多大な時間と労力とを費さねばならず、当業者の悩みの種であった。

上記の事情から粧原基に記載されていない新規に開発された抗菌物質を配合する試みも良く行われるが、当該薬剤の水溶液系で示される効果とは裏腹に液状化粧品中ではほとんど効果を示さないことが多く実用化されることが非常に少ないことも事実で、当業者の期待を裏切っているのが現状である。たとえば、前記一般式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で示されるN-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩は殺菌性洗滌剤として開示されており(特公昭51-5413号)、(Ⅰ)式の酸付加塩に相当するN^α-ココイル-L-アラギニンエチルエステル-D-ピロリドンカルボン酸塩が、抗菌性を有するカチオン界面活性剤として市販されてもいる(商品名CAB;味の素株式会社製)。このCABのようにピロリドンカルボン酸塩の形になっているものは水に対する溶解性も良好で、数重量%程度溶解し応用が期待されるものである。

ところが、実際に液状化粧品のように多種類の原料が混合あるいは溶解されているような複雑な

系においては、他の溶質の影響で期待通りの溶解性が得られないため、配合したにもかかわらず効果が示されないことが多い。前記一般式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で示されるN^α-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩を合成し、何種かの液状化粧品に配合してみたが、期待通りの効果が得られず効果が現われる量まで増量してやると化粧品そのものが不安定になり、効果と安定性の両面を満足する領域が液状化粧品において非常に少ないことが確認された。特に、エタノール0~8重量%の系においては効果と安定性の両面を満足する領域がほとんど見い出せなかった。

本発明者らは上記事情にかんがみ、液状化粧品で安定で且つ化粧品そのものに悪影響をおよぼさず、安全性に優れ、強い効果を有する防腐防黴剤を得るべく鋭意研究を重ねた結果、前記したN^α-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩と、パラオキシ安息香酸エステルとを組合せ使用することにより上記目的が達成されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下記一般式 (I) 又は (II) で示される N^{α} -長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩のうち一種又は二種以上と、下記一般式 (III) で示されるパラオキシ安息香酸エステルのうち一種又は二種以上およびエタノール 0~8 重量%とを配合してなる液状化粧料である。

(I)

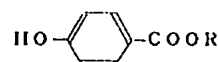


(II)



(ただし I および II 式中 RCO は炭素数 6~20 の飽和又は不飽和脂肪酸残基、X は $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、又は $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ を示し II 式中 n は 3 又は 4 を示す。)

(III)



(ただし III 式中 R は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ を示す。)

本発明によれば、防腐防微剤は液状化粧料中で安定で、低温に放置されても結晶の析出や沈殿を生ずることなく、菌、酵母および細菌等微生物全般にわたって強い阻止効果を示し、併用することにより単品配合の場合よりも少ない配合量で十分な効果を発揮するものである。

次に本発明の構成について述べる。

本発明に用いる前記一般式 (I) 又は (II) で示される N^{α} -長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩としては、 N^{α} -カプロイル-L-アルギニンメチルエステル塩酸塩、 N^{α} -ラウロイル-L-アルギニンエチルエステル-DL-ピロリドンカルボン酸塩、 N^{α} -パルミトイル-L-

-アルギニンエチルエステル塩酸塩、 N^{α} -ココイル-L-リシンエチルエステル塩酸塩、 N^{α} -ココイル-L-アルギニンエチルエステル-DL-ピロリドンカルボン酸塩等があげられる。本発明を実施するにあたっては、これらのうち一種又は二種以上が配合される。配合量は 0.001~0.5 重量%、好ましくは 0.005~0.1 重量%である。

本発明に用いる前記一般式 (III) で示されるパラオキシ安息香酸エステル (以下、パラペンと略す。) としては、パラオキシ安息香酸メチルエステル即ちメチルパラペン、エチルパラペン、プロピルパラペン、n-ブチルパラペン、イソブチルパラペン、ペンシルパラペン等があげられ、これらのうち一種又は二種以上が配合される。

配合量は 0.005~1.0 重量%、好ましくは 0.01~0.2 重量%である。

本発明の液状化粧料には、上記した必須成分の他通常化粧料に用いられる基剤、たとえば油分、界面活性剤、水、保湿剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、他の防腐防微剤、香料、色素等が必要に応

じて配合される。

次に実施例、比較例をあげて本発明を更に詳細に説明するが本発明はこれにより限定されるものではない。例中、配合量は重量%を表わす。

実施例に先立ち、防腐防微効果、経日安定性の評価方法について説明する。

(1) 防腐防微効果の評価

化粧料 1 g 当り、菌の胞子を 10^5 個、48 時間前培養の酵母を 10^5 個、24 時間前培養の細菌を 10^6 個接種した後、経日の生残微生物数を培養により確認し次の 3 段階評価を行った。

- { 接種した菌が 2 週間で 100/g 以下に減少
接種した酵母が 1 週間で 100/g 以下に減少
接種した細菌が 1 週間で 100/g 以下に減少
- △ { 接種した菌が 3 週間で 100/g 以下に減少
接種した酵母が 2 週間で 100/g 以下に減少
接種した細菌が 2 週間で 100/g 以下に減少
- × { 接種した菌、酵母、細菌が上記の △ の水準に達しなかったもの

○、△ の評価とも、菌、酵母、細菌の全ての条

件を満たした場合とし、たとえ一種の微生物でもこの条件を満たさない場合には、評価は×とした。

(2) 液状化粧料の経日温度安定性

ガラス瓶に入れた液状化粧料を37℃および0℃に4週間放置した後の外観変化を観察し、下記の2段階の評価をした。

○：沈殿が全く認められないもの

×：沈殿を生じたもの

実施例1および2、比較例1～5

原 料	比較例					実施例	
	1	2	3	4	5	1	2
①グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
②プロピレングリコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
③ジプロピレングリコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
④オレイルアルコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
⑤ポリオキシエチレン(20モル)ソルビタンモノラウリン酸エステル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
⑥ポリオキシエチレン(20モル)ラウリルアルコールエーテル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
⑦エチルアルコール	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
⑧香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
⑨色素	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
⑩紫外線吸収剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
⑪メチルパラベン	0.01	0.01			0.05	0.02	0.04
⑫N-コキシル-1-アルギニンエチルエステル-D-ヒドロキシカルボン酸塩			0.02			0.005	0.03
⑬N-ラウロイル-1-アルギニンエチルエステル-D-ヒドロキシカルボン酸塩		0.005		0.1			0.02
⑭精製水	78.79	78.785	78.76	78.70	78.75	78.775	78.71
結果	防腐防菌効果	×	○	×	△	○	○
経日安定性	○	○	○	×	○	○	○

(製造法)

⑫に①②③④⑤および⑥を加え、室温にて溶解する(水部)。⑦に⑧⑨⑩および⑪を加え室温にて溶解する(アルコール部)。水部にアルコール部を加え、混合し可溶化を行い、色素で着色した後ろ過し化粧水を得た。

(結果)

表から明らかなように、本発明の実施例は防腐防菌効果、経日安定性共に良好なものであった。

実施例3および4、比較例6～10

原 料	比較例					実施例	
	6	7	8	9	10	3	4
①グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
②プロピレングリコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
③ジプロピレングリコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
④オレイルアルコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
⑤ポリオキシエチレン(20モル)ソルビタンモノラウリン酸エステル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
⑥ポリオキシエチレン(20モル)ラウリルアルコールエーテル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
⑦香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
⑧色素	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
⑨紫外線吸収剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
⑩メチルパラベン	0.01	0.01			0.15	0.02	0.04
⑪N-コキシル-1-アルギニンエチルエステル-D-ヒドロキシカルボン酸塩			0.02			0.01	0.03
⑫N-ラウロイル-1-アルギニンエチルエステル-D-ヒドロキシカルボン酸塩		0.005		0.1			0.02
⑬精製水	80.78	80.785	80.76	80.70	80.65	80.77	80.71
結果	防腐防菌効果	×	×	×	△	○	○
経日安定性	○	○	○	×	△	○	○

(製造法)

⑬に①⑨⑩および⑫を加え、室温にて溶解する(水部)。②に③④⑤⑥⑦および⑪を加え50℃にて溶解する(グリコール部)。水部にグリコール部を加え、混合し可溶化を行い、色素で着色した後ろ過し化粧水を得た。

(結果)

表から明らかなように、本発明の実施例は防腐防黴効果、経日安定性共に良好なものであった。

特許出願人 株式会社 資生堂